第27卷 第3期 2015年5月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.3 May 2015

温度对X70钢在高pH值溶液中腐蚀行为的影响

王冠夫[1] 陈 旭[1] 赵 阳[2] 韩 健[1] 王彦亮[1]

1. 辽宁石油化工大学石油天然气工程学院 抚顺 113000;
2. 辽宁石油化工大学机械工程学院 抚顺 113000

摘要：采用动电位极化、电化学阻抗谱技术、Mott-Schottky等测试方法，研究了温度对X70钢在高pH值溶液(0.5 mol/L Na_2CO_3+0.5 mol/L $NaHCO_3$)中钝化膜性能和电化学腐蚀行为的影响。结果表明：随着温度升高，X70管线钢的点蚀电位降低，维钝电流密度和钝化膜的极化电阻减小。在实验温度范围内，钝化膜为Fe_2O_3和Fe_3O_4的混合物，半导体类型为n型半导体，且不随温度升高而改变。但是随着温度的升高，钝化膜缺陷密度增加，膜厚度减小，腐蚀倾向增大。因此，温度升高会降低钝化膜的稳定性，导致其保护作用下降。

关键词：X70管线钢 高pH值 钝化膜 温度 缺陷密度
中图分类号：TG172 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2015)03-0226-05

Effect of Temperature on Electrochemical Corrosion Behavior of X70 Pipeline Steel in High pH Solution

WANG Guanfu[1], CHEN Xu[1], ZHAO Yang[2], HAN Jian[1], WANG Yanliang[1]

1. College of Petroleum Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113000, China;
2. School of Mechanical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113000, China

Abstract: Effect of temperature on corrosion behavior of X70 pipeline steel in high pH solution (0.5 mol/L Na_2CO_3+0.5 mol/L $NaHCO_3$) was studied by means of potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy and Mott- Schottky measurements. Results showed that the pitting potential, passive current density and the polarization resistance of X70 pipeline steel all decreased with the increase of temperature. In the experimental temperature range, the formed passive film consisted mainly of Fe_2O_3 and Fe_3O_4 with features of n-type semiconductor. With the rising temperature, the thickness and donor density of the passive film increased, correspondingly, corrosion tendency of the steel increased. Therefore, the stability of the passive film decreased with the increasing temperature, which weakened the corrosion resistance of the X70 steel.

Key words: X70 pipeline steel, high pH value, passive film, temperature, defect density

1 前言

X70钢是一种低合金、高强度的钢，由于它强度高，韧性好，成为了目前我国“西气东输”管道的主要用钢[1]。现场研究表明，管线钢土壤应力腐蚀破裂(SCC)分为高pH SCC和近中性pH SCC两类[2]。前者发生在高浓度的CO_3^{2-}-HCO_3^-溶液(pH值约为8~11)中，后者发生在稀HCO_3^-溶液(pH值一般为5.5~8.0)中[3]。高pH SCC通常发生在压缩站下游20 km以内，温度达70 ℃以上。温度升高使溶液中$NaHCO_3$结晶，产生强碱性浓Na_2CO_3-$NaHCO_3$环境，促使pH值达到SCC敏感的范围内。这表明，温度对管线钢在Na_2CO_3-$NaHCO_3$溶液中的腐蚀行为有显著影响，选择性溶解机理已经成为高pH SCC的共识[4,5]。然而，温度对管线钢在高pH溶液中腐蚀行

定稿日期：2014-10-17
基金项目：国家自然科学基金项目(51201009)和辽宁省自然科学基金项目(2013020078)资助
作者简介：王冠夫，1988年生，男，硕士生
通讯作者：陈旭，E-mail：cx0402@sina.com，研究方向为金属材料的腐蚀与防护
DOI：10.11903/1002.6495.2014.311

为的研究还不充分。张国良等[3]研究了温度对X70钢在高pH值溶液中应力腐蚀行为的影响，结果表明，在阳极极化区，温度对X70钢的SCC敏感性影响不大，在阴极极化区，SCC敏感性随温度升高而下降。郭浩等[6]用慢应变速率法在近中性pH值溶液中研究了温度对X70钢SCC的影响。实验结果表明，在25 ℃温度以上时，SCC敏感性基本不受影响，而在10 ℃以下，SCC敏感性略有增加。李党国等[7]采用光电容和光电流法对X80钢钝化膜的光电化学性能研究发现，随着成膜温度的升高，钝化膜的结构可能发生改变。李金波等[8]采用电化学阻抗技术研究了X80钢在模拟土壤溶液中的电化学行为，结果表明随着成膜温度的升高，钝化膜的稳态电流增大，膜内施主密度增加，膜电阻、传递电阻及离子在膜内的扩散系数减小。由此可见，温度对管线钢在高pH值溶液中腐蚀行为的影响尚未达成一致。文献[9,10]表明，温度对钝化膜的影响表现为一方面有利于钝化膜的形成，另一方面也会使基体的阳极溶解增强。温度的影响往往与管线钢表面钝化性能密切相关。因此本文选取X70管线钢，采用动电位极化曲线、电化学阻抗谱 (EIS) 以及Mott-Schottky曲线 (*M-S*) 测量方法，研究温度对X70管线钢在高pH值溶液中腐蚀行为的影响。

2 实验方法

实验采用宝钢生产的X70高强度管线钢，其化学成分 (质量分数%) 为：C 0.045，Si 0.24，Mn 0.48，S 0.01，Cr 0.031，Al 0.01，P 0.017，Ni 0.16，Fe 余量。试样制成10 mm×10 mm×2 mm的工作电极，用环氧树脂将试样密封，留出10 mm×10 mm的工作面积。试件表面采用水磨砂纸从80#依次打磨到1000#，用无水乙醇和丙酮拭除油污，用吹风机吹干待用。

实验所用溶液为0.5 mol/L Na_2CO_3+0.5 mol/L $NaHCO_3$，溶液用去离子水配制，实验所用化学药品均为分析纯。

采用三电极系统，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，辅助电极为铂片电极，工作电极为X70钢。电化学测量采用PAR2273电化学测试系统。文中所有电位相对于SCE而言。采用恒温水浴锅将实验溶液温度控制在25，50和75 ℃。

动电位极化曲线测试前将工作电极在−1.3 V下极化3 min，以去除试样表面的氧化膜，扫描电位范围为−0.6~1.0 V，扫描速率为20 mV/min。

EIS和M-S曲线测量前，X70钢在0.2 V恒电位极化1 h，使其表面形成钝化膜。EIS测试频率范围为10^{-2}~10^5 Hz。激励信号为10 mV。M-S曲线测试频率为1 kHz，激励信号为5 mV，电位扫描区间为−0.20~0. 80 V，直流步长为50 mV。

采用Escalab 220i XL对X70钢表面钝化膜成分进行X射线光电子能谱分析(XPS) 检测。

3 结果与讨论

3.1 *E-t*曲线测试

图1是X70钢在不同温度下的*E-t*曲线，由图1可知，随着温度的升高，管线钢稳定电位依次降低。这表明温度升高会明显提高X70钢的电化学活性，腐蚀倾向增加。

3.2 极化曲线测试

图2是X70钢在不同温度下的极化曲线。由图可以看出，X70钢在不同温度下均能形成稳定的钝化区间，但钝化区间随温度升高而减小，极化曲线右移，表明腐蚀电流增大，同时对极化曲线进行拟合，拟合结果列于表1。由结果可以看出，随着温度的升高，点蚀电位E_{pit}降低，维钝电流密度I_p增加，表明升高温度会降低钝化膜的稳定性，腐蚀速率增大。

3.3 电化学阻抗测试

为了进一步表征钝化膜保护性能，选取0.2 V成

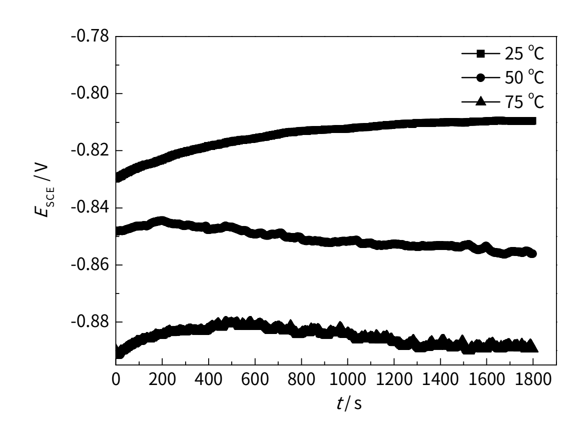


图1 不同温度下X70钢的*E-t*曲线

Fig.1 *E-t* curves of X70 steel at different temperatures

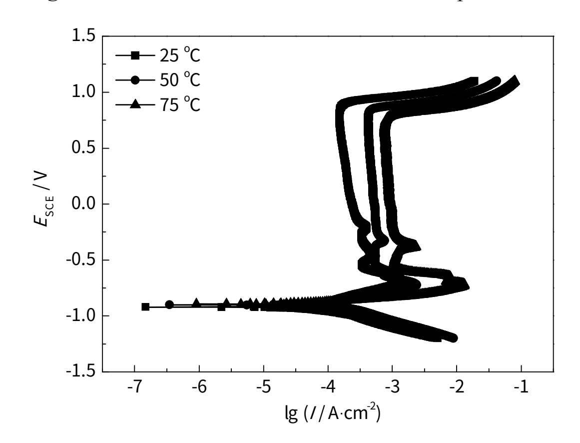
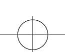


图2 不同温度下X70钢的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of X70 steel at different temperatures



膜电位下的钝化膜进行电化学阻抗测试，图3a和b为X70钢的Nyquist图和Bode图。可以看出，不同温度下的阻抗谱特征没有明显差别，阻抗谱的高频区由容抗弧组成，表明温度升高没有改变其腐蚀机理。同时随着温度的增加，相位角和膜值均逐渐增加，并且均表现为两个时间常数。因此对X70钢的Nyquist曲线采用等效电路图(见图4)进行数值拟合，结果列于表2。其中，R_s代表溶液电阻，R_f和Q_f分别代表钝化膜电阻和钝化膜电容，R_{ct}和Q_{dl}分别代表电荷转移电阻和双电层电容。

从表2可以看出，随着温度的升高，电荷转移电阻R_{ct}减小，表明电荷在X70钢内转移时遇到的阻力减小，同时钝化膜的电阻R_f也减小，表明X70钢表面钝化膜完整型性和致密性下降，钝化膜破裂或发生点蚀的几率增加，耐蚀性降低。

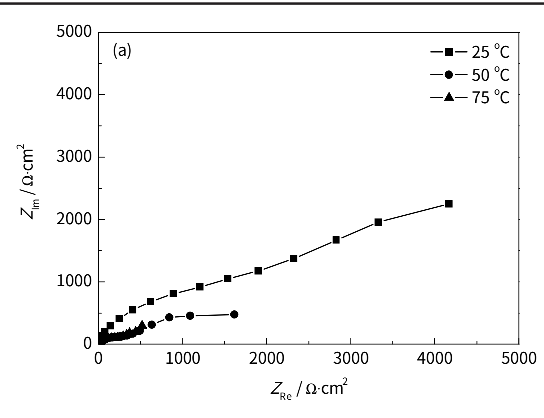
3.4 管线钢钝化膜成分

不同温度下X70钢表面钝化膜的XPS检测结果见图5。3种温度下钝化膜XPS曲线基本重合，这里以25 ℃为例。这表明温度并没有改变钝化膜的结构。可以看出X70钢表面的钝化膜主要均由Fe_2O_3和Fe_3O_4组成，但是可以推测钝化膜的结构中Fe原子和O原子同时以不同的形式存在，钝化膜并不均匀，存在一定的缺陷。

表1 不同温度下动电位极化曲线的拟合结果

Table 1 Fitting results of the potentiodynamic polarization curves at different temperatures

T / ℃	E_{corr} / mV	I_p / μA·cm^{-2}	E_{pit} / mV
25	-769.5	6.83	967.56
50	-765.2	8.68	945.32
75	-763.5	11.26	920.15



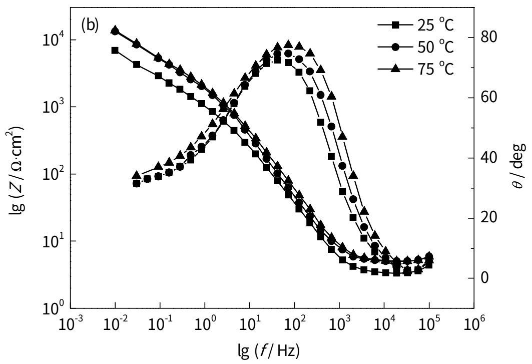


图3 不同温度下X70钢的EIS曲线

Fig.3 Nyquist (a) and Bode (b) plots of X70 steel at different temperatures

3.5 Mott-Schottky曲线

动电位极化结果已表明，升高温度导致X70钢耐蚀性下降，这个结果与钝化膜的半导体性质相关。当带有钝化膜的固体电极与电解质溶液相接处时，在固液界面上会形成半导体的空间电荷双层及介于半导体膜和外Helmholtz面之间的Helmholtz双层，外Helmholtz面即离表面最近的非吸附离子所在的位置[11]。此时，半导体膜与溶液分别带相反电荷，半导体膜的过剩电荷将分布在空间电荷层内，当空间电荷层耗尽时，空间电荷层的电容C与电位E的函数关系可用Mott-Schottky方程表述[12]，具体为：

当钝化膜为n型半导体时，C与E之间呈如下关系：

$$\frac{1}{C_2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 eN_D}\left(E - E_{fb} - \frac{KT}{e}\right) \quad (1)$$

式中，ε_0为真空电容率 (8.85419×10^{-12} F/m)，ε为室温

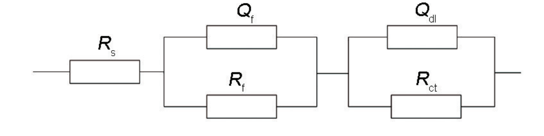


图4 等效模拟电路

Fig.4 Equivalent circuit of Nyquist plots

表2 Nyquist曲线的拟合结果

Table 2 Fitting results of Nyquist plots

T ℃	R_s Ω·cm²	Q_f F·cm²	R_f Ω·cm²	Q_{dl} F·cm²	R_{ct} Ω·cm²
25	2.168	1.004×10^{-4}	16.35	4.911×10^{-4}	460.8
50	2.165	1.204×10^{-4}	7.214	6.004×10^{-4}	234.7
75	2.118	7.615×10^{-5}	1.237	7.017×10^{-4}	226.9

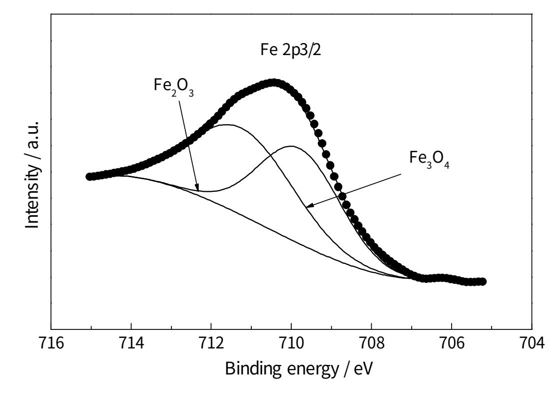


图5 不同温度下X70钢表面钝化膜XPS曲线

Fig.5 XPS pattern of passive film formed on X70 pipeline steel at different temperatures

下钝化膜的介电常数，本文取15.6[13,14]，N_D为施主密度，E_{fb}为平带电位，E为电极电位，K为波尔兹曼常数 (1.38×10^{-23} J/K)，T为绝对温度 (K)，e为电子电量 (1.6×10^{-19} C)，室温下 KT/q 约为25 mV，可以忽略不计。N_D可根据Mott-Schottky图中 C^{-2}~E所成直线斜率求得。

图6为不同温度下X70钢在0.2 V成膜电位下成膜1 h所得钝化膜的Mott-Schottky曲线。可以看出，在−0.4~+0.6 V时，X70钢的Mott-Schottky直线部分斜率均为正，表明钝化膜在3个温度下均呈n型半导体特性。根据半导体理论[11]，n型半导体氧化物的缺陷形式为阳离子间隙或阴离子空位。Davenport等[15]研究表明，Fe表面钝化膜的点缺陷为氧空位或铁离子间隙，由于Fe原子半径显著大于O原子半径，膜内Fe间隙离子跃迁所需的能量大于氧空位[16]。Cheng等[17]认为碳钢表面钝化膜内为氧空位和Fe间隙离子，氧空位对钝化电流的贡献要显著大于Fe间隙离子，表明Fe及铁合金钝化膜内的主要缺陷类型为氧空位。因此，X70钢钝化膜内缺陷的主要形式为氧空位形成的点缺陷。

平带电位 E_{fb}是半导体/溶液体系的重要参数，一般来说，当平带电位下降，费米能级升高，电子容易失去，更容易形成钝化膜，材料的耐蚀性能得到提高[18]。Ningshen等[19]研究钢表面氧化膜的性质时发现，当平带电位下降时，点蚀电位随之升高，耐点蚀性能提高。

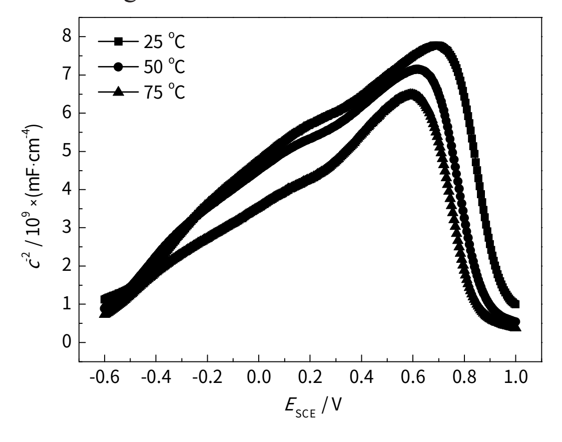


图6 不同温度下X70钢钝化膜的Mott-Schottky曲线

Fig.6 Mott-Schottky plots of X70 passive films steel at different temperatures

表3 X70钢在不同温度下的施主密度与平带电位

Table 3 Calculated values of donor density and flat-band potential of X70 steel at different temperatures

T / ℃	N_D / m^{-3}	Flat-band potential / V
25	4.65×10^{19}	−1.725
50	5.70×10^{19}	−1.649
75	6.65×10^{19}	−1.630

根据式 (1) 对不同温度下X70钢钝化膜的Mott-Schottky曲线进行拟合，拟合结果列于表3，可以看出：随着温度的升高，施主密度升高，平带电位 E_{fb}上升。因此，升高温度导致钝化膜的稳定性降低，更容易发生腐蚀。

3.6 钝化膜破坏模型

由于钝化膜的厚度与空间电荷层的厚度成正比，因此，可用空间电荷层的厚度L来表征钝化膜的厚度，其L的计算方法为：

$$L=\frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{C} \tag{2}$$

式中，A为试样表面积 (1 cm^2)。图7为根据公式 (2) 计算得出的X70钢的成膜温度和钝化膜厚度之间的关系曲线。可以看出：空间电荷层的厚度随着温度的增大而逐渐减小，且呈线性关系，拟合方程为：$y=-0.0016x+0.308$，一般来说，空间电荷层厚度越大，钝化膜也越厚，钝化膜发生破裂或点蚀萌生的可能性也越低[13]。因此，X70钢在高pH值溶液中的耐蚀性随着温度的升高而降低。

不同温度下金属/钝化膜和钝化膜/溶液界面上点缺陷生成反应和消失反应分别为[20]：

生成反应：

$$m \overset{k_1,k_{-1}}{\leftrightarrow} M_M+\frac{x}{2}V_o''+xe' \tag{3}$$

消失反应：

$$MO_{x/2}+xH^+ \overset{k_2}{\leftrightarrow} M^{\Gamma+}+\frac{x}{2}H_2O+(\Gamma-x)e' \tag{4}$$

其中，V_o''为氧空位，$M_i^{\Gamma+}$为阳离子间隙，$MO_{x/2}$为氧化。示意图如图8所示。点缺陷 (PDM) 模型[21]指出存在于钝化膜中的点缺陷一般为阳离子空位、氧空位和阳离子间隙，其中阳离子空位为电子受体，表现为n型半导体的特征。根据Mott-Schottky结果表明，在−0.4~+0.6 V范围内，X70钢在3个温度下均表

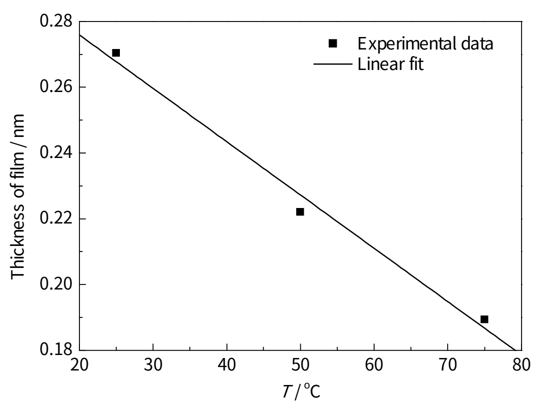


图7 不同温度下X70钢钝化膜的厚度

Fig.7 Thickness of X70 passive film at different temperatures

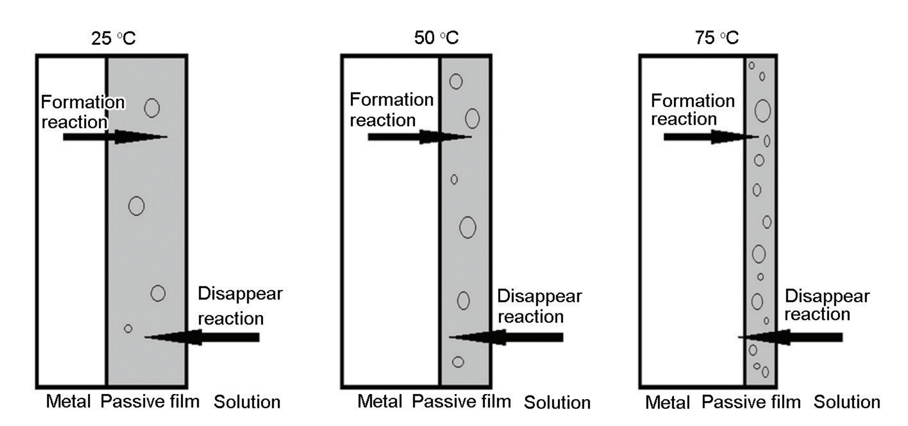


图8 不同温度下金属/钝化膜和钝化膜/溶液界面上点缺陷生成反应和消失反应

Fig.8 Formation and disappearance reaction reactions on the metal/passive film and passive film/solution at different temperatures

现为n型半导体特征，因此存在于钝化膜中的缺陷多为氧空位和阳离子间隙。温度的升高，不仅会使得钝化膜的厚度减小，同时钝化膜的缺陷密度显著增加，钝化膜原有的生长和溶解的动态平衡被打破，钝化膜的生成速度远小于其消失速度，钝化膜被破坏的倾向变大，金属更易发生腐蚀。

4 结论

(1) X70钢在高pH值溶液中，25 ℃~75 ℃内均能形成稳定钝化膜。随温度升高，X70钢点蚀电位降低，维钝电流密度下降，钝化膜极化电阻减小。

(2) 在−0.4 V~+0.6 V范围内，X70钢在高pH值溶液中钝化膜的类型为n型半导体，主要成份为Fe_2O_3和Fe_3O_4，且在实验温度范围内钝化膜的类型不随温度升高而改变。

(3) 在实验温度范围内，随着温度的升高，钝化膜内的缺陷密度增加，膜厚度减小，平带电位升高，钝化膜的稳定性降低，腐蚀倾向增大。

参考文献

[1] 张亮, 李晓刚, 杜翠薇等. 温度对X70管线钢在碱性溶液中应力腐蚀开裂行为的影响 [J]. 机械工程材料, 2009, 33(6): 10

[2] 刘杏, 周建江, 李光福等. 溶解氧对X70管线钢在高pH值溶液中的电化学行为和SCC敏感性的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(6): 305

[3] 张国良, 李光福, 周建江等. 电极电位和温度对X70钢在高pH值模拟土壤环境中应力腐蚀破裂的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(9): 437

[4] Gonzalez-Rodriguez J G, Casales M, Salinas-Bravo V M, et al. Effect of microstructure on the stress corrosion cracking of X80 pipeline steel in diluted sodium bicarbonate solutions [J]. Corrosion, 2002, 58(7): 584

[5] Chen W, King F, Vokes E. Characteristics of near-neutra-l pH stress corrosion cracks in an X-65 pipeline [J]. Corrosion, 2002, 58(3): 267

[6] 郭浩, 李光福, 蔡珣等. 外加电位对X70管线钢在近中性pH溶液中的应力腐蚀破裂的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(8): 208

[7] 李党国, 朱杰武, 郑茂盛等. X80管线钢钝化膜的光电化学性能 [J]. 金属学报, 2008, 44(6): 739

[8] 李金波, 左剑恶. 温度对X80管线钢钝化膜电化学性能的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29(1): 40

[9] Fujimoto S, Tsuchiya H. Semiconductor properties and protective role of passive films of iron base alloys [J]. Corros. Sci., 2007, 49(1): 195

[10] Hakiki N E, Montemor M F, Ferreira M G S, et al. Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel [J]. Corros. Sci., 2000, 42(4): 687

[11] 赵阳, 梁平, 史艳华等. $NaHCO_3$溶液中X100和X80管线钢钝化膜性能比较 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(6): 455

[12] Sikora J, Sikora E, MacDonald D D. The eleetronic structure of the passive film on tungsten [J]. Electrochim. Acta, 2000, 45(12): 1875

[13] Gercasi C A, Folquer M E, Vallejo A E, et al. Electron transfer across anodic films formed on tin in carbonate-bicarbonate buffer solution [J]. Electrochim. Acta, 2005, 50(5): 1113

[14] Li W S, Luo J L. Uniformity of passive films formed on ferrite and mart ensite by different inorganic inhibitors [J]. Corros. Sci., 2002, 44(8): 1695

[15] Davenport A J, Oblonsky L J, Ryan M P, et al. The structure of the passive film that forms on iron in aqueous environments [J]. J. Electrochem. Soc., 2000, 147(6): 2162

[16] Zhou J L, Li X G, Du C W, et al. Passivation process of X80 pipeline steel in bicarbonate solutions [J]. Int. J. Min., Metall. Mater., 2011, 18(2): 178

[17] Cheng Y F, Yang C, Luo L. Determination of the diffusivity of point defects in passive films on carbon steel [J]. Thin Solid Films, 2002, 416(1/2): 169

[18] 赵景茂, 谷丰, 赵旭辉等. 铝阳极氧化膜的半导体特性 [J]. 物理化学学报, 2008, 24(1): 147

[19] Ningshen S, Mudali U K, Mittal V K, et al. Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels [J]. Corros. Sci., 2007, 49(2): 481

[20] Vázquez G, González I. Diffusivity of anion vacancies in WO_3 passive films [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52(24): 6771

[21] Nicic I, Macdonald D D. The passivity of type 316L stainless steel in borate buffer solution [J]. J. Nucl. Mater., 2008, 379(1-3): 54

